# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

			•	
		v		

#### Cement dispersant.

Patent Number: FEP0291590, B1

Publication date: 1988-11-23

Inventor(s): ITO HIROSHI; HIRATA TSUYOSHI; TAHARA HIDEYUKI; KOBAYASHI HIROYA;

TSUBAKIMOTO TSUNEO

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)

Requested

Application

Number: EP19870304425 19870519

**Priority Number** 

(s): JP19850257735 19851119 IPC Classification: B01F17/00; C04B24/16

EC Classification: <u>B01F17/00M</u>, <u>C04B24/16P2</u>

Equivalents: B01F17/00M, C04B24/16P2

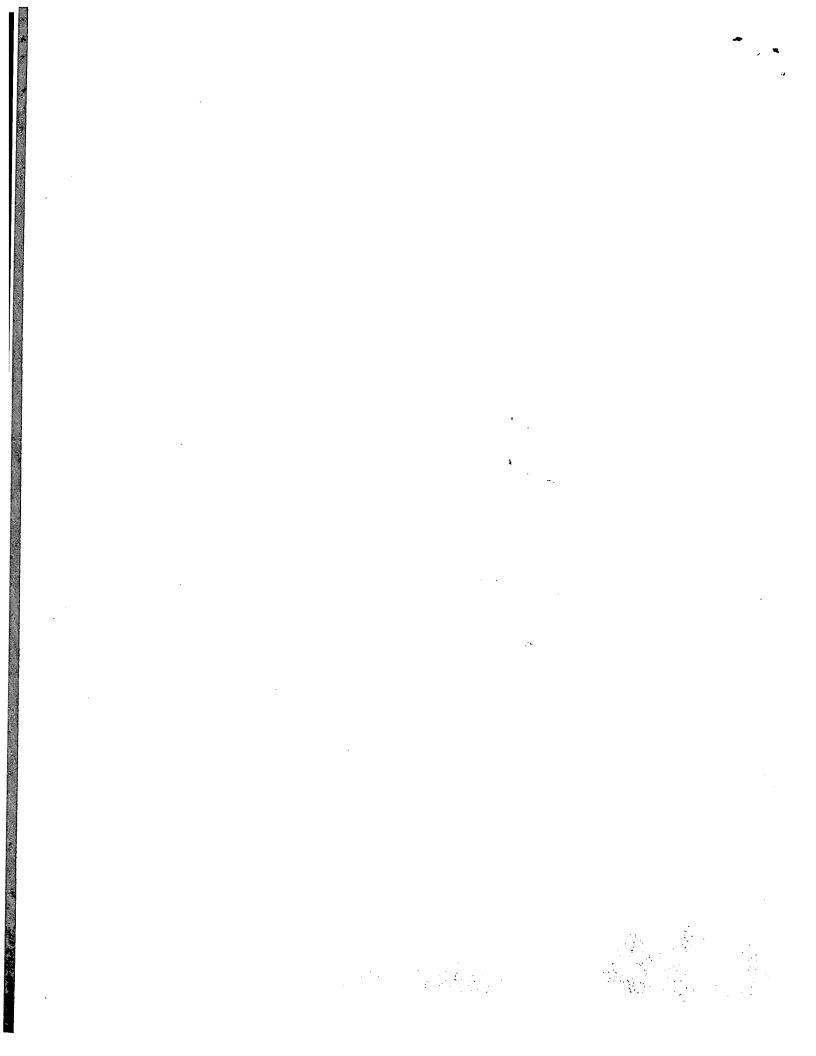
Equivalents: JP1589261C, JP2011542B

Cited Documents: <u>EP0095695</u>; <u>DE3123732</u>; <u>EP0190353</u>; <u>US3312671</u>; <u>JP62119147</u>

#### Abstract -

A cement dispersant having as a main component thereof at least one polymer selected from the group consisting of polymers obtained from (A) 0.1 to 100 mol% of a sulfonic acid type monomer represented by the formula I: wherein R stands for hydrogen atom or methyl group, X stands for hydrogen atom, a monovalent metallic atom, a divalent metallic atom, ammonium group, or an organic amine group, A and B independently stand for an alkylene group of 2 to 4 carbon atoms, m stands for 0 or an integer of the value of 1 to 100, and the alkylene oxide group of 2 to 4 carbon atoms in the portion, (AO)m may be bound in any desired sequence, and (B) 99.9 to 0 mol% of other monomer copolymerizable with said sulfonic acid type monomer, and polymers obtained by neutralizing said polymers with an alkaline substance.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



① 特許出願公開

### ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62-119147

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号 2000 40 ❸公開 昭和62年(1987)5月30日

C 04 B 24/26

D - 7059-4G Z - 7059-4G

C 07 C 143/11 // C 08 F 220/38

MMU

7188-4H 8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

国発明の名称

セメント分散剤

②特 願 昭60-257735

**20出 頭 昭60(1985)11月19日** 

⑫発 明 者

本 恒 拉

豊中市新千里北町2丁目10番4号

79発 明 者

田,原

H

秀 行

大阪市東淀川区南江口3丁目1番49号

⑫発 明 者 枚

健

堺市東浅香山町 4 丁65号 花田社宅11棟60

⑫発 明 者 伊 藤

宏

尼崎市塚口本町6丁目10番21号

⑫発 明 者 小 林

博 也 箕面市箕面6丁目10番35号

①出 願 人 日本触媒化学工業株式

椿

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

会社

砂代 理 人

山口

剛男

奶 柳 街

1 発明の名称

セメント分散剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

$$C H 2 = C$$

$$C O 2 - (A O) + (B) + S O 3 X$$

(但し、式中Rは水紫またはメチル基を表わし、 X は水素,一価金瓜、二価金瓜、アンモニウム基 または有機アミン基を表わし、A およびB はそれ ぞれ独立に炭素数2~4のアルキレン基を表わし、 a は O または 1 ~ 5 O の整数である。)で示され る単風体(イ)

および必要により共 追合可能な他の 単風体 (ロ)を用いて 導かれた 重合体 (A) および / または 該 重合体 (A) を更に アルカリ性 物質で中和して 切られた 重合体 (B) を主成分と するセメント 分 散 剤。

#### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はセメント分散剤に関するものである。 より詳しくは、モルタル工事やコンクリート工事 においてその作衆性の改善、強度や耐久性の向上、 ひびわれ性の減少あるいはその他の物性の向上を 目的として使用されるセメント分散剤に関するも のである。

#### [ 従来の技術]

番を多くすると若しい硬化遅延性及び硬化不良を示し、利用上の大きな降害となっている。ポリサッカライド系のセメント分散剤としてはデンンルがあるが、これ単独使用では硬化遅延性が大きいため、通常塩化カルシウムや水溶性アミンと併用されている。しかし塩化カルシウムは鉄筋の防統上有害である。

ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩系のセメント分散剤は、減水効果にすぐれ、大きな硬化遅延性を示すことなく高い流動性を確保できる為に、コンクリートニ次製品製造用高性能減水剤として、またレディミクストコンクリートの流動化剤として広く使用されている。

#### [発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩系のセメント分散剤は、減水効果の持続時間が短く、分散剤を添加して20~30分徴にはコンクリートの流動性(スランプ)が大幅に小さくなり、いわゆるスランプロスが著しいという欠点があった。従って、例えばモルタルやコ

[ 関節点を解決するための手段および作用] 水発明は一般式

本発明で用いられる単量体 (イ) は、前記一般 式で示されるスルホン酸系単量体である。単量体 (イ) の例としては、2 - スルホエチル(メタ) 本発明者は、このような現状に鑑み鋭意検討した。は未発明に到達した。したがって本発明は大きな硬化遅延性を示すことなく高い流動性を確保できない。からは、かできるスランプロス防止性能に優れたセメント分散剤を提供するものである。

アクリレート、 2 - スルホプロピル(メタ)アク リレート: 3 - スルホプロピル(メタ)アクリレ ート、1-スルホプロパン-2-イル(メタ)ア クリレート、2-スルホプチル(メタ)アクリレ - ド,3-スルホプチル(メタ)アクリレート, 4-スルホプチル(メタ)アクリレート、1-ス ルホプタン-2-イル(メタ)アクリレート。1 - スルホフタン - 3 - (メタ) アクリレート, 2 - スルホプタン - 3 - イル(メタ)アクリレート, 2 - メチル - 2 - スルホプロピル(メタ)アクリ レート、2-メチル-3-スルホプロピル(メタ) アクリレート、1、1-ジメチル-2-スルホエ チル (メタ) アクリレート等のスルホアルキル (メタ) アクリレート類及びその一価金属塩,二 価 金 風 塩 。 アン モニ ウ ム 塩 も し く は 有 槻 ア ミ ン 塩 ; スルホエトキシポリエチレングリコールモノ(メ タ) アクリレート. スルホプロポキシポリエチレ ングリコールモノ(メタ)アクリレート. スルホ プトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) ア クリレート,スルホエトキシポリプロピレングリ

コールモノ(メタ) アクリレート・スルホブロボ サシボリブロピレングリコールモノ (メタンクリコールモノ (メタンクリコールモノ (ソンカアクリコールモノ (ソタンカリコールモノ) できる。とと ないできる。

トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n - ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素:酢酸エチル; アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。

原料単出体及び得られる重合体・( A ) の溶解性 並びに該盘合体 ( A ) の使用時の便からは、水及 び炭素数 1 ~ 4 の低級アルコールよりなる群から 選ばれた少なくとも 1 種を用いることが好ましい。 炭素数 1 ~ 4 の低級アルコールの中でもメチルア ルコール、エチルアルコール、イソプロピルアル コールが特に有効である。

水媒体中で重合を行う時は、更合間始剤としてアンモニウム又はアルカリ金風の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウム等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール・芳香族炭化水素・脂肪族炭化水素・酢酸エチルあるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ペンダイルパーオキシド・ウメンハイドロバーオキシド等のハーオキシド・クメンハイドロバーオキシド

酸ピニル、酢酸プロペニル等の酢酸アルケニルエステル:スチレン、Dーメチルスチレン、スチレン、フォリンスルホン酸等の芳香族ピニル:塩化ピニル等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

単盤体(ロ)は得られる壁合体(A)又は組合体(B)が水溶性となる範囲の最を用いることができる。単量体(ロ)の中でも、不飽和カルボン酸類並びにその塩類を選択して単位体(イ)に供用することにより、セメント分散性能により優れた低合体(A)および/または垂合体(B)が得られる傾向にある。

重合体(A)を製造するには、重合間始期を用いて前記単量体成分を重合させればよい。重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

溶媒中での進合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒ととては、水:メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール:ペンゼン、

塊状盤合は、組合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド等のハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド:アソビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50~150℃の濃度範囲内で行われる。

このようにして得られた重合体 (A) は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して得られる混合体 (B) をセメント分散剤の主成分として用いてもよい。このようなアルカリ性

物質としては、一価金瓜及び二価金瓜の水酸化物, 塩化物及び炭酸塩;アンモニア,有機アミン等が 好ましいものとして挙げられる。

また 重合体 (A) の分子 Qは広い 範囲のものが 使用できるが、 1000~ 100,000の 範囲内のものが 好ましい。

重合体(A)および/または色合体(B)はは、 これらそれの単独又は混合物できるのは、 ント分散がでもは近合体ができるので使用することができる)をままたは近合体は自己のないができる。 分としたが、ないないでは、 分としたでは、 の公知のセメント混和別と、 の公知のセメント混和別と、 の公知のセメント混和別と、 の公知のセメントのでは、 の公知のセメントのでは、 の公知のセメントのでは、 の公知のセメントのでは、 のいるのは、 のないないできる。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料等に用いることができる。

本発明のセメント分散剤の使用方法としては、

しかしながら、このような理由により、本発明 のセメント分散剤が何ら制限を受けるものではな い。

#### [発明の効果]

本発明のセメント分散剤は、セメント組成物に 大きな硬化遅延性をもたらすことなく、高い流動性を発揮し、かつ優れたスランプロス防止性能を 有しており、モルタルエ耶やコンクリートエ事に おいて、作業性に著しい改善をもたらすものであ 例えば練り混ぜ水に溶解したのちセメント組成物 調製時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、あるいは既に練り上がったセメント和成物に添加する 方法等のいずれの方法も採用できる。

また、単盤体(ロ)の中でもカルポン酸基含有 単位体を選択して共重合し、重合体(A)および /または重合体(B)中にカルポン酸基を導入す ることにより、セメント分散性能により良い結果 が得られる傾向にあるが、これは、カルボン酸基

る。 したがって、 本発明のセメント分散 剤は、コンクリートニ次製品製造用高性能減水剤として、またレディミクストコンクリートの流動化剤として有効に使用できるものである。

#### 〔 実施例〕

次に木発明のセメント分散剤について参考例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろん本発明はこれだけに限定されるものではない。 尚、例中特にことわりのない限り%は望量%を、また部は重量部を表わすものとする。 参考例 1

温度計、撹拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および速流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 3 7. 2 都を仕込み、機拌下に反応容器内を窒素 図換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩5部、アクリル酸ナトリウム15部おおび水30部からなる単風体混合溶液と5%過酸酸アンモニウム水溶液8、5部とのそれぞれを2時間で蒸加し、添加終了後さらに5%過酸酸アンモ

ニウム水溶液 4 . 3 部を 1 時間で添加した。 添加 完了後引き続き 9 5 ℃の 温度に 1 時間保持し、 重 合反応を完了させ、 平均分子母が 5000の共型合体 (1) の 2 0 %水溶液を得た。

この共重合体(1)の20%水溶破の pH および 粘度を第1表に示した。

#### 參考例 2

温度計、撹拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および湿流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 3 9 . 3 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素 環換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩10部、アクリル酸ナトリウム10部酸酸アンモニウム水溶破7.1部とのそれぞれを2時間で添加し、添加終了後さらに5%過酸酸アン
時間で添加し、添加終了後さらに5%過酸酸アン
たニウム水溶液3.6部を1時間で添加した。
が完了後引き続き95℃の湿度に1時間保持した。
金金反応を完了させ、平均分子量が4500の共進合

温度計、促拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および退流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 4 2 . 8 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素 置換し、器素雰囲気下で95℃まで加熱した。次いで、3-スルホブロボキシボリエチレングリコ の20%水溶液の pHおよび粘度を第1表に示した

#### 参考图3

温度計、規準機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および退流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 4 1 . 4 部を住込み、機坪下に反応容器内を窓素 温換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩15部、アクリル酸ナトリウム5部および水30部からなる単価体混合溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液5.7部とのそれぞれを2時間で添加し、添加酸7後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液2.9部を1時間で添加した。添加完了後引き続き95℃の温度に1時間保持し、進合反応を完了させ、平均分子量が3500の共通合体(3)の20%水溶液のpHおよび粘度を第1表に示した。参考例4

温度計、促拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および選流冷別器を備えたガラス製反応容器に水

#### 参考网 6

温度計。提择機、液下ロート、N2 ガス導入 および退流冷却器を備えたガラス製反応容器内を 20 次 4 5 . 6 即を仕込み、 選邦下に反応容器内を 20 次 ので、 3 ー スルホプロボキシボリエチレングリコールモノメタクリレートのナトリウム塩(エチ・レンオキシドの平均付加モル数 2 回) 2 0 部および 水 3 0 部からなる単価体溶液と 5 % 過硫酸アンモ ニウム水溶液 2 . 9 部とのそれぞれを 2 時間で添加し、添加終了後さらに 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 1 . 5 部を 1 時間で添加した。 添加完了 後引き続き 9 5 ℃の温度に 1 時間保持し、 重合反応を完了させ、平均分子置が 4500の重合体 (6) の 2 0 % 水溶液を得た。この重合体 (6) の 2 0 % 水溶液の pHおよび粘度を第 1 表に示した。

第 1 表

参 考	<i>(</i> 2)	(共) 重台	>/*	20%水溶液(注1)			
多方		(34/1110	ייא כ	рH	粘度 (cps )		
参考例	1	共重合体	(1)	7.3	9.9		
"	2		(2)	7.2	8.8		
"	3	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	(3)	7.1	8.1		
,,	4	,,	(4)	7.5	7.2		
,,	5	"	(5)	7.2	9.0		
,,	6	适合体	(6)	7.1	8.5		

(注1) pHおよび粘度は25℃にて測定した。 なお、粘度の測定は精機工業研究所製B型粘度計を用い、 6 Or.p. m. にて行った。

#### 空気畳を測定した。

糠り上り後、可傾式ミキサーの回転数を 3 r.p.m.に下げて、引き続き糠り混ぜを行い、60 分後のスランプおよび空気量を測定して、それら の経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度 および凝結時間も測定した。これらの測定結果を 第2表に示した。

なお、スランプ・空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の探収方法は、 すべて日本工業規格(JIS A6204)に準 関して行った。

#### 実施例2~6

セメント分 他 剤 として、 第 2 表に示されたような 参考例 2 ~ 6 で 得 た (共) 重合体 (2) ~ (6) を 第 2 表に示された 蒸加品で 使 川 する 他 は、 実 施 別 1 と同様の 操作を 繰り返して 流 動 化 コンクリート を 調製し、 それらの スランブ・ 空 気 凸, 圧 縮 及 および 凝結 時間を 測定した。 測定 結 果を 第 2 表に示す。

#### 実施例 1

セメントとして普通ポルトランドセメント(住 友セメント幽製)、細骨材として淀川産川砂(比 重2.51、粗粒率[F.M.]2.78)、粗 掛材として高槻産砕石(比照2.68、粗粒率 [F.M.]6.73) およびセメント分版剤と して参考例1で得た共通合体(1)を用い、単位セ (水/セメント比53%)、単位制骨材置807 Kg/m³、単位相骨材置972kg/m³(細骨材 取47%) およびセメント分散剤添加量0.25 % (対セメント)の配合で、練り混ぜ畳が301 となるようにそれぞれの材料を計録し、可仰式ミ キサーに全材料を投入した。直ちに回転数35 r.p.m. で 3 分 間 棟 り 混 ぜ を 行 い 、 自 標 ス ラ ン プ 2 1 cm、目標空気型4.5%(目標空気量に達し ない場合は微量の空気連行剤 山宗化学㈱製「ヴ ィンソル」を使用した。)の流動化コンクリート を調製した。将られた練り上り直後の流動化コン クリートをサンプリングし、そのスランプおよび

#### 比较例 1

実施例1において共選合体(1)の代わりに市販のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン 協合物をセメント分散剤として添加盤〇. 4 % (対セメント)~で使用する他は、実施例1と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮と力によび凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

#### 比較例 2

実施例1において共進合体(1)の代わりに市販のリグニンスルホン酸ナトリウム塩をセメント分散剤として添加量0、4%(対セメント)で使用する他は、実施例1と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気低、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

#### 比较例3

実施例1において共組合体(1)の代わりに市販のポリアクリル酸ナトリウム(平均分子最 5000)

をセメント分版剤として添加瓜 O . 3 % (対セメント)で使用する他は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

#### 70 2 表

			,		<del>,</del>	<del></del>			
	使用したセメント分散剤		放り上り直接		60分後		スランプ残存半	压粘锁皮	及格時間
		添加 型(%)	スランプ	空気皿	スランプ	空気凸	(X)	材令28日	。(時:分)
		(対セメント)	(ca)	(X)	(ca)	(X)	(住1)	$(kg/ca^2)$	始 飛/輪 精
実施例1	共四合体(1)	0.25	21.2	4.0	16.5	4.2	78	370	6:26/8:31
, 2	n (2)	0.25	20.8	4.3	16.2	4.3	78	3,19	6:03/8:19
<b>"</b> 3	. " (3)	0.30	21.0	4.0	15.9	4.3	76	376	5:54/8:05
» 4	<i>"</i> (4)	0.20	21.1	4.8	17.9	4.5	85	371	6:12/8:22
» 5	n (5)	0.20	21.7	4.7	18.0	4.9	83	369	6:19/8:30
<i>"</i> 6	瓜合体 (6)	0.30	21.1	4.6	16.0	4.5	76	370	5:50/8:01
J上校例 1	NSF (注2)	0.40	21.1	4.1	10.5	3.7	50	373	5:49/8:03
11:101912	LS (2:3)	0.40	21.5	6.4	12.2	5.1	57	342	7:32/9:37
比較例3	PSA (社4)	0.30	21.6	4.0	13.0	4.1	60	368	6:51/9:02

(注1) スランア残存率(X) = <u>60分後スランプ</u> ×100 練り上り**証**徴スランプ

(柱2) NSF:ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物

(注3) LS :リグニンスルホン酸ナトリウム塩

(社4) PSA:ポリアクリル酸ナトリウム (平均分子们5000)

第2表の結果から、木発明のセメント分散剤がほとんど硬化遅延性を示すことなく、優れたスランプロス防止性能を発揮することは明白である。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社代理人 山口 別 男